

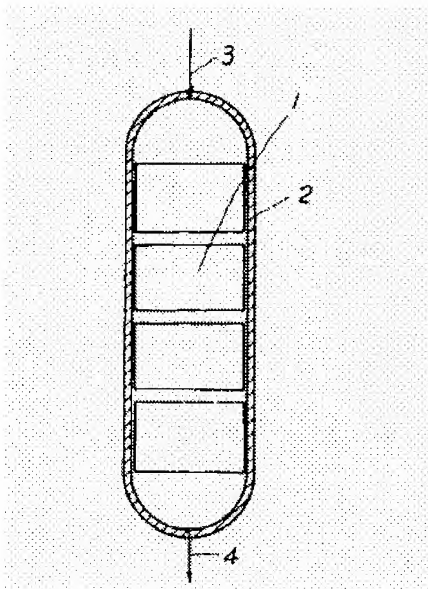
## HYDROGENATION PROCESS

Patent number: JP58096685  
Publication date: 1983-06-08  
Inventor: SUZUMURA HIROSHI; others: 01  
Applicant: MITSUBISHI JUKOGYO KK  
Classification:  
- international: C10G49/02; C10G45/04; C10G47/02  
- european:  
Application number: JP19810195008 19811203  
Priority number(s):

### Abstract of JP58096685

**PURPOSE:**To enable the hydrogenation with a compact apparatus, and to facilitate the temperature control, by passing a liquid oil and hydrogen through the catalyst layer composed of honeycomb or plate catalyst wherein the surface of the catalyst is arranged parallel to the flow of the liquid oil and hydrogen.

**CONSTITUTION:**A mixture of a liquid oil and hydrogen is supplied through the line 3 to the reactor 2 containing a plurality of vertically stacked catalyst layers wherein the catalyst surface (longitudinal direction) of a honeycomb or plate catalyst is arranged parallel to the flow of the liquid oil and hydrogen. The liquid oil is hydrocracked to light oil and hydrocarbon gas at the catalyst layers 1 by the action of hydrogen and catalyst. The produced light oil and hydrocarbon gas are discharged from the system through the line 4 at the bottom of the reactor 2.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58—96685

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 49/02  
45/04  
47/02

識別記号

庁内整理番号  
6692—4H  
6692—4H  
6692—4H

⑰ 公開 昭和58年(1983) 6月 8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱ 水素化処理方法

⑲ 発明者 鳩田隆文

⑳ 特 願 昭56—195008

㉑ 出 願 昭56(1981)12月 3日

㉒ 発明者 鈴木洋  
広島市西区観音新町四丁目 6番  
22号三菱重工業株式会社広島研  
究所内

広島市西区観音新町四丁目 6番  
22号三菱重工業株式会社広島研  
究所内

㉓ 出 願 人 三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内 2丁目 5  
番 1号

㉔ 代 理 人 弁理士 坂間暁 外 2名

明 細 書

1. 発明の名称

水素化処理方法

2. 特許請求の範囲

液状油を水素と触媒の作用により、水素化処理する方法において、水素および液状油を、蜂巣状又は板状触媒の触媒面が前配水素および液状油の流れに平行に配置してなる触媒層に接触させることを特徴とする水素化処理方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、触媒の存在下で炭化水素油類を水素で処理することの改良法、更に詳しくは、本発明は重質炭化水素油類を触媒の作用により、水素化分解や水素化脱硫を行なう方法に関するものである。重質油類の水素化処理法は経済的には好ましい方法であるにも拘らず、触媒上にコークを生成し、触媒層が閉塞するとか、生起する反応が著しい発熱反応である場合に最適な反応温度を安定して維持することが困難である

等の欠点を有している。

エドワイン、エス、ジョンソンは、米国特許 2987465 において多量の固体粒子を充填した反応器に上向きに液体とガスを並流に流して沸騰床を形成させることにより、液体とガスを効率的に接触させ、かつ、圧力損失および閉塞を低減させる方法に関する発明を開示しているが、この方法では沸騰床を形成させるために、固体粒子を流動化させるに必要な最低速度以上で液状油を流す必要がある直径が 1/16 インチの触媒粒子を流動化させるためには、層内の液空塔速度を 2—3 cm/sec 以上にし、その液を常に循環しなければならない。また、炭化水素を水素添加する反応では水素の空塔速度を液空塔速度以上少なくとも 1—2 倍以上にする必要がある。このように沸騰床を用いるこの方法では、多量の液とガスを供給し循環するため、多大な動力を必要とする欠点があり、かつ沸騰状態を安定に保つために、液体およびガスの流速を流

速範囲を選択し、維持しなければならない等運転操作も難しい欠点がある。

そのほかの方法として、球状の触媒を充填した固定床型反応器を用いたプロセスも考えられてきた。しかし、これらの球状触媒を充填した固定床型反応器を本発明で取り扱う液状油の水素化処理に適用すれば、固定床に付着堆積する沈積物による固定床の目づまりが生じて圧力損失が増大し、円滑な装置の運転に支障をきたし、実用上好ましくない。また、固定床型反応装置では、反応熱の除去が困難で適正な反応温度を安定して維持することが難しい欠点がある。

本発明者等は従来の水素化処理方法の前記のような欠点を、解決できる優れた水素化処理法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、蜂巢状又は板状触媒の触媒面（触媒の長手方向）を液状油および水素の流れに平行に配置してなる触媒層に液状油と水素とを通すことにより、触媒上へのコータの生成による触媒層の閉塞や圧

力損失の上昇がなく、かつ温度制御が容易でコンパクトな装置で水素化処理ができることを見出し、この知見に基いて本発明をなすに致ったものである。すなわち本発明は液状油を水素と触媒の作用により、水素化処理する方法において水素および液状油を、蜂巢状又は板状触媒の触媒面が前記液状油および水素の流れに平行に配置してなる触媒層に接触させることを特徴とする水素化処理方法を提案するものである。

以下実施態様例にもとづいて本発明を説明する。第1図は本発明において用いられる反応器の例示図である。第1図において、液状油と水素の混合物は、蜂巢状又は板状の触媒をその触媒面（長手方向）が液状油および水素の流れに平行に、かつ鉛直多段に設置してなる触媒層(1)を内蔵した反応器(2)に反応器(2)の上部の管路(3)より供給され、触媒層(1)において、液状油は水素と触媒の作用により水素化分解され軽質油と炭化水素ガスが生成する。水素および生成した

軽質油および炭化水素ガスは反応器(2)の下部の管路(4)より系外に排出される。

本発明において用いられる触媒は蜂巢状（断面の形状は六角とか四角とか円とか特に限定されず長手方向に成形した）触媒又は板状触媒であり、その例を第2図および第3図に示す。第2図は蜂巢状触媒の數例の斜視図であり、(a)は断面が六角形、(b)は断面が正方形、(c)は断面が菱形、(d)は断面が三角形の触媒である。

第3図は板状触媒の1例の斜視図である。板状触媒(5)は互に平行に多数組合せて一体化し、触媒面を液体油およびガスの流れに平行に配置して使用する。

触媒層上部及び下部での流体（液状油および水素）の流入部および流出部での沈積物付着は、液状油および液状油に含まれる固形分の濃度や組成によっても異なるが、蜂巢状触媒の相当直径又は板状触媒の板間隔によって大きな影響を受ける。本発明者らの実験によれば、蜂巢状触

媒の好ましい相当直径は断面形状が多角形とか円とかにかかわらず液状油中の固形分濃度が低い場合は2～10mm程度、固形分濃度が高い場合は10～30mm程度であった。なお相当直径は以下のように定義される。

$$\text{相当直径} = \frac{\text{流体流れの断面積}}{\text{流体流れの断面積の外周長}} \times 4$$

また、板状触媒の板と板との間の好ましい間隔は、液状油中の固形分濃度が低い場合は5～10mm、固形分濃度が高い場合は10～20mm程度であった。実際の応用においては、触媒の相当直径又は板間隔はできるだけ小さい程容積当りの触媒面積が大きくとれるので有利であるがコータなど沈積物による閉塞の可能性、触媒の製造の難しさ、さらには液状油およびガスの触媒との接触効率を考慮して蜂巢状触媒では相当直径が2～30mm好ましくは2～15mm、板状触媒では板間隔が5～50mm好ましくは5～20mm程度が適当である。

前記のように本発明においては、蜂巣状触媒又は板状触媒を用い、その触媒面を液状油およびガスの流れに平行に配置して用いるので、流体流れの衝突、拡大、縮小および曲がりなど圧力損失の要因が少なく、従って圧力損失が小さい利点がある。

次に圧力損失が小さいことから、装置に許容される圧力損失での流体線速度を、球状触媒充填方式と比較し、かなり大きくとることができる。これによってガス（水素）流れは逆流を呈し、気相中のガス拡散が活発となるため反応は促進され高い水素化分解率が得られる。

また水素化分解反応の大きな発熱に対処するための一つの手段として反応器の種々の位置に段階的に冷い水素気流を導入し、水素化分解反応を抑えることが考えられるが、本発明の場合、圧力損失が小さいので液状油と水素の流体線速度を大きく変えることができ、多量の水素を導入したり又、液状油の供給量を抑えて、従来よ

りもより一層容易に温度制御ができる。

また、液状油と水素の流れは触媒面に対して平行であり、触媒面に対して沈積物（コーキング物）を押しつける流体（液状油及び水素）流れがないため、たとえ沈積物が表面に付着した場合でも流体流れの剪断力のため再飛散し、沈積物付着の経時的増加は見られない。

次に本発明で用いられる蜂巣状触媒（断面形状が対辺長4mmの六角形触媒）を使用した実験例により本発明の効果をさらに詳しく説明する。第4図は本実験例と比較例として7mmφ球状触媒を使用した場合の触媒層の圧力損失と液空塔速度の関係を示すグラフである。これから明らかのように本実験例は球状触媒充填層と比較して圧力損失が $\frac{1}{10}$ 以下にすぎず、層高1m当りの触媒層の許容される圧力損失が100mm水柱の場合、本実験例では液空塔速度200cm/secが許容されるが、球状触媒充填の場合は許容される液空塔速度は1.7cm/secにすぎない。第5

図は触媒層の圧力損失の経時変化を示すグラフである。これから明らかなように比較例1の3mmφ球状触媒充填層と比較例2の7mmφ球状触媒充填層は、運転時間とともに経時的に圧力損失が増加するが、本実験例では増加傾向は見られなかった。第6図はLHSV（＝供給液状油量／反応器容積）＝0.75（1／hr）の一定の下での液状油の液空塔速度と水素化分解率との関係を示すグラフである。これから明らかなように水素化分解率は液状油の液空塔速度によってほとんど変化しない。

次に実験例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実験例1

第7図は本発明の水素化処理方法において外部液体循環流のない場合のプロセスフローシートである。第7図において供給液状油側と供給水素側を蜂巣状触媒又は板状触媒を充填した反応器内に注入し、反応器内で圧力約150～

200気圧、温度350℃～450℃で水素化分解を行なわせ、しかる後気液混合物04を気液分離装置側へ送入し、ガス生成物08、液状生成物01および水素循環流02に分離し、水素循環流02は供給水素側と合流し循環利用した。なお、触媒の活性成分としては、CaMo-シリカアルミナ、NiMo-シリカアルミナ、NiMo-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-アルミナを用いた。その結果コンパクトな装置で高い水素化分解率が得られ、かつ低動力で安定した水素化分解を行うことができた。

#### 実験例2

第8図は本発明の水素化処理方法において外部液体循環流のある場合のプロセスフローシートである。第8図において供給液状油側と供給水素側を蜂巣状触媒又は板状触媒を充填した反応器内に注入し、反応器内で圧力約150～200気圧、温度350℃～450℃で水素化分解を行なわせ、しかる後気液混合物04を気液分離装置側へ送入し、ガス生成物08、液状生成物

00および水素循環流03および外部液体循環流03に分離し、水素循環流03は供給水素07と合流し循環利用するとともに、外部液体循環流03は供給水素07および供給液状油08と合流し反応器06に導き、循環処理した。なお、触媒の活性成分としてはCo-Mo-シリカアルミナ、Ni-Mo-シリカアルミナ、Ni-Mo-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-アルミナを用いた。その結果コンパクトな装置で高い水素化分解率を得られ、かつ低動力で安定した水素化分解を行うことができた。この場合は、外部液体循環流03があるために、反応器容積がコンパクトになるという利点があり、大量の液状油を循環させることが可能であるが、圧力損失及び外部液体循環流03の動力から考えて、液状油の反応器内の空塔速度は50cm/sec以下が妥当であり、水素の空塔速度も1m/sec以下で用いるのが経済的である。

以上詳細に説明したように本発明は、圧力損失が少く、経時的圧力損失の増加がなく、した

がって動力消費も少なくコンパクトな反応装置で高い水素化分解率を得られ、又水素化反応の大きな発熱を容易に制御しうる水素化処理方法を提案するものであり、実用上非常に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

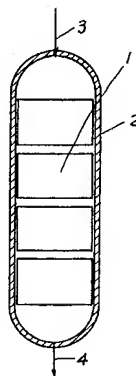
第1図は本発明において用いられる反応器の斜視図、第2図は蜂巣状触媒の斜視図、第3図は板状触媒の斜視図、第4図は触媒層の圧力損失と液空塔速度の関係を示すグラフ、第5図は触媒層の圧力損失の経時変化を示すグラフ、第6図は液状油の液空塔速度と水素化分解率との関係を示すグラフ、第7図は外部液体循環流のない場合の水素化処理方法のプロセスフローシート、第8図は外部液体循環流のある場合の水素化処理方法のプロセスフローシートである。

6…蜂巣状触媒又は板状触媒の入り口、7…反応器、8…供給水素、9…供給液状油、10…気液分離装置、11…ガス状生成物、12…液状生成物、13…水素循環流、14…外部液体循環流、15…気液混合物

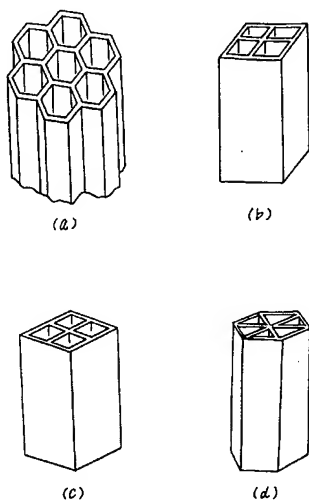
物、12…水素循環流、13…外部液体循環流、14…気液混合物

代理人 坂間 敏夫

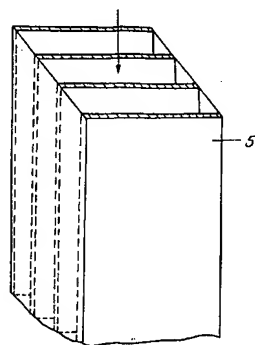
第1図



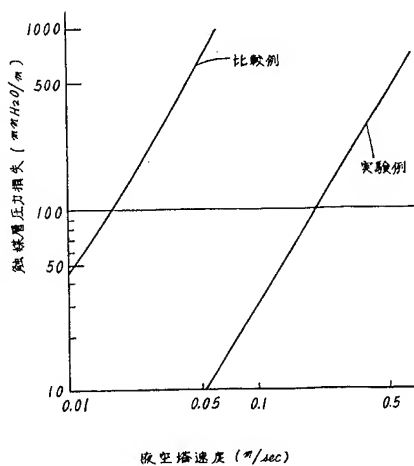
第2圖



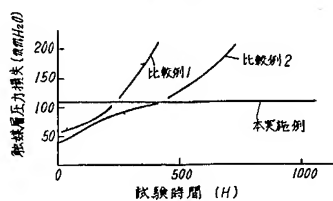
第3圖



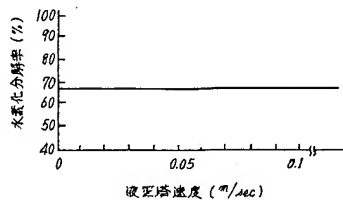
第4圖



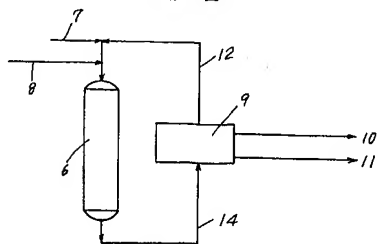
第5圖



第6圖



第7図



第8図

